

## NONLINEAR OPTICAL ORGANIC MATERIAL

**Publication Number:** 01-092727 (JP 1092727 A), April 12, 1989

**Inventors:**

- OKADA SHUJI
- MATSUDA HIROO
- NAKANISHI HACHIRO
- KATO MASAO
- SAMURA HIDEO

**Applicants**

- AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (A Japanese Government or Municipal Agency), JP (Japan)

**Application Number:** 63-122851 (JP 88122851), May 19, 1988

**International Class (IPC Edition 4):**

- G02F-001/35
- C07C-087/60
- C09K-003/00

**JAPIO Class:**

- 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS--- Optical Equipment)
- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)
- 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY--- Organic Compounds)

**JAPIO Keywords:**

- R002 (LASERS)

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a nonlinear optical organic material which has the second harmonic waves generation as large as several times that of urea, is stable at room temperature and is easily growable to a large single crystal by using specific 4-amino-4'-nitrobiphenyl as said organic material.

**CONSTITUTION:** The 4-amino-4'-nitrobiphenyl expressed by the formula I is the single crystal without having a symmetrical center and, therefore, exhibits the second harmonic wave generation (SHG) activity of several times that of urea and is stable at room temperature Said material generates the second harmonic waves (SHG) and generates green light of the wavelength (532. $\mu$ m) of half the wavelength of incident light when measurement is made by projection of Nd: YAG laser (wavelength = 1064. $\mu$ m, output 3mJ/pulse) in the powder state. This material is growable to a single crystal of mm order. The organic crystal which has the large SHG activity, is stable at room

temperature and is easily growable to the large single crystal at need is thereby obtained This crystal is adequate as a material for light wavelength conversion elements, optical shutters, high- speed optical switching elements and optical logical gates as well as the stock for optical transistors, etc. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: P, Section No. 903, Vol. 13, No. 324, Pg. 118, July 21, 1989 )

JAPIO

© 2003 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 2795127

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-92727

⑫ Int.Cl.

G 02 F 1/35  
C 07 C 87/60  
C 09 K 3/00

識別記号

305

庁内整理番号

7348-2H  
L-6785-4H  
C-7537-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)4月12日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 非線形光学用有機材料

⑮ 特願 昭63-122851

⑯ 出願 昭60(1985)9月10日

⑰ 特願 昭60-199705の分割

⑱ 発明者 岡田修司 茨城県つくば市吾妻1丁目402-1005

⑲ 発明者 松田宏雄 茨城県つくば市吾妻1丁目408-302

⑳ 発明者 中西八郎 茨城県つくば市東2丁目13-13

㉑ 発明者 加藤政雄 茨城県つくば市上広岡460-167

㉒ 発明者 佐村秀夫 奈良県奈良市朱雀6丁目41-4-2

㉓ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉔ 代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

## 明細書

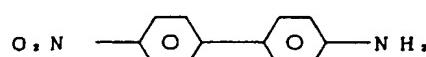
## 〔従来の技術〕

## 1. 発明の名称

非線形光学用有機材料

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 式



で表される4-アミノ-4'-ニトロビフェニルからなる非線形光学用有機材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学用有機材料、詳しくは、4-アミノ-4'-ニトロビフェニルからなる非線形光学用有機材料に関するものである。

非線形光学用材料は、レーザー発振装置等に光波長変換素子や光シャッター等として従来から広く用いられている。

近時、非線形光学用材料は、高速光スイッチング素子、光論理ゲート及び光トランジスター等光コンピューター実現の為に必要不可欠な素材として関係各方面の注目をあびており、新しい材料の探究が活発に行われている。

現在、非線形光学用材料としては、リン酸2水素カリウム(KDP)、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)等の無機結晶が実用に供されており、また、尿素、4-ニトロアニリン(PNA)、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)等の有機結晶も知られている。

アイイーイーイースペクトラム(IEEE Spectrum) June(1981年) 第26~33頁の記載によれば、一般に有機結晶は、無機結晶に比べ、非線形光学効果が大きく、第2次高調波発生(SHG)及び第3次高調波発生(THC)等の係数が10~

100倍程度であり、光応答速度も1000倍程度短いとされており、光損傷に対するしきい値も大きいことが認められている。また、SHGは、偶数次の非線形光学効果の特徴として対称中心を持つ単結晶では発見しないことが知られている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

非線形光学用材料として要求される非線形光学効果のうち特に、SHGは、変換の効率が高い等の理由から波長変換の為の基本技術とみなされている。また、SHGが大きければ、2次の非線形光学定数が大きいという観点から、非線形光学用材料としてはSHGが大きいものが要求されている。

また、有機結晶は、前述した通り、一般に非線形光学効果の大きいものであるが、室温で安定であることが要求される。

従来、知られている有機結晶のうち、MNAは対称中心を持たない結晶となる為SHG活性であり、その強度は尿素の22倍であるが、一方、大

な単結晶が得られにくく実用的ではないという欠点がある。

また、尿素は、大きな単結晶が得られやすいが、SHG活性は低く、また耐湿性に劣るという欠点がある。

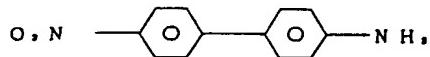
上述した通り、対称中心を持たない単結晶であることによってSHG活性が大きく、しかも、室温で安定な有機結晶は、現在最も要求されているところである。

一方、非線形光学用材料として実用に当たっては、出来るだけ大きな単結晶であることが望まれ、大きな単結晶に成長させやすい非線形光学用有機材料の開発が強く要望されている。

## 〔問題を解決する手段〕

本発明者は、対称中心を持たない単結晶であることによってSHG活性が大きく、しかも、室温で安定であり、また、必要により、大きな単結晶に成長させやすい有機結晶を得るべく種々検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、式



で表わされる4-アミノ-4'-ニトロビフェニルからなる非線形光学用有機材料である。

## 〔作用〕

先ず、本発明において最も重要な点は、本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルが、対称中心を持たない単結晶であることによって尿素の数倍のSHG活性を示し、しかも室温で安定な点である。

本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルは、粉末状態でNd:YAGレーザー(波長=1.064 μm、出力3 mJ/パルス)の照射による測定で第2次高調波を発生(SHG)し、入射光の1/2の波長(532 μm)の緑色光を発現する。

また、本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルは、mmオーダーの単結晶に成長させ

ることが可能である。

次に、本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルの合成方法について述べる。

本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルは4-ヨードニトロベンゼンを銅の存在下反応させることにより得られる4, 4'-ジニトロビフェニルをメタノール-ベンゼン等の混合浴媒中水硫化ナトリウムで還元することにより得ることができる。

4, 4'-ニトロビフェニルは、4-ニトロビフェニルを濃硝酸-濃硫酸、濃硝酸-酢酸等で反応させても得ることができる。

4-アミノ-4'-ニトロビフェニルは、粉末状態のままでも、又は、大きな単結晶にした場合でも優れたSHG活性を発現するものである。

本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルは、スローエバボレーション法等により、大きな単結晶に成長させることができる。大きな単結晶に成長させるに際して用いられる浴媒としては、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホル

ム等の溶解度の高い溶媒が用いられる。

#### [実施例]

次に本発明を実施例により詳細に説明する。

尚、実施例におけるSHG活性は、尿素を基準としてその倍率で示した。

#### <4-アミノ-4'-ニトロビフェニルの合成>

4-ヨードニトロベンゼン24.9 g (0.1mmol) に砂を40 g 加え 220℃に加熱し攪拌する。そこへ銅粉26 g を1.5時間程度で加える。温度を保ったまま2.5時間攪拌した後、反応物を加熱したエタノール中に溶かし出し、遠心後ローラーを減圧下溶媒を除去し固体を得る。この固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離精製後エタノールで再結晶したところ、4,4-ジニトロビフェニルが3.90 g 得られた。

このようにして得られた4,4-ジニトロビフェニル2.44 g (10mmol) と水硫化ナトリウム(70%のもの)2.4 g を、メタノール-ベンゼン(1:2)の混合溶媒150mlに加え、20分間加熱煮沸する。

温で静置して溶媒を徐々に蒸発させることにより、数日間で 1 mm × 1 mm × 2 mm 程度の単結晶を得た。この結晶は室温で長期に渡り安定であり、Nd : YAGレーザー光照射により、1/2波長(532nm)の位相整合したレーザー光が得られた。

#### [効果]

本発明に係る4-アミノ-4'-ニトロビフェニルからなる非線形光学用有機材料は、前出実施例に示した通り、SHGが尿素の数倍と大きく、しかも室温で安定であり、また、前出参考例に示した通り、大きな単結晶に成長させやすいものであり、従って、光波長変換素子、光シャッター、高速光スイッチング素子及び光論理ゲート並びに光トランジスター等の素材用の材料として好適である。

特許出願人 工業技術院長

飯塚幸三

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長



反応液の溶媒を減圧下除去し、得られた固体をシリカゲルカラムで分離精製したところ4-アミノ-4'-ニトロビフェニルが1.40 g 得られた。

元素分析値 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として)

計算値: C67.28, H4.71, N13.08

実測値: C67.40, H4.82, N12.95

#### <微結晶粉末のSHG活性>

##### 実施例

4-アミノ-4'-ニトロビフェニルを錠剤型成形器を用いてペレット状に押し固め、これに、Nd : YAGレーザー光 (波長 = 1.064 μm、出力 = 3mJ/パルス) を照射すると、SHGに起因する532 μmの緑色散乱光が発生した。その強度を光電変換素子により測定すると尿素の3倍程度であった。

#### <微結晶粉末の単結晶化>

##### 参考例

4-アミノ-4'-ニトロビフェニル 200 mg をエタノールに溶解し、飽和溶液を作る。これを室